

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

*English abstract
of Document 1)*

(11)Publication number : 2003-183012

(43)Date of publication of application : 03.07.2003

(51)Int.Cl.

001B 31/02

(21)Application number : 2001-383275

(71)Applicant : NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL
& TECHNOLOGY

(22)Date of filing : 17.12.2001

(72)inventor : MURATA KAZUHIRO

(54) METHOD FOR FORMING PATTERNED CARBON NANOTUBE ON SUBSTRATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for patterning carbon nanotube able to pattern it with an optional size which is from submicron to a few mm for a large area or a curved face, furthermore being unnecessary for troublesome etching or a negative plate, superior in wear resistance with noncontacting type and being advantageous for industrial mass production. SOLUTION: A catalyst is arranged on a substrate beforehand and a forming/ synthetic reaction is performed at a position where the catalyst is arranged.

Document 1)
(JP-A-2003-183012)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-183012

(P2003-183012A)

(43) 公開日 平成15年7月8日(2003.7.8)

(51) Int.Cl. ⁷	横列記号	F I	テラワード(参考)
C 01 B 31/02	1 0 1	C 01 B 31/02	1 0 1 F 4 G 0 4 6

審査請求 有 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-383275(P2001-383275)

(22) 出願日 平成13年12月17日(2001.12.17)

(71) 出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所
東京都千代田区霞が関1-3-1

(72) 発明者 村田 和広

茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人
産業技術総合研究所つくばセンター内

Fターム(参考) 4C046 C402 C801 C002 C003 C005
C008

(54) 【発明の名称】 基板上にパターン化されたカーボンナノチューブを形成する方法

(57) 【要約】

【課題】 大面積や曲面などに対してもサブミクロから数ミリまでの任意の大きさのパターニングが可能であり、しかも面倒なエッチング処理や原版を必要とせず、非接触方式で耐摩耗性に優れ、大量生産に適した工業的に有利なカーボンナノチューブのパターニング方法を提供する

【解決手段】 基板上に予め触媒を配列させ、該触媒配列箇所でもカーボンナノチューブの形成・合成反応を行う

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上にパターン化されたカーボンナノチューブを形成する方法において、予め基板上にカーボンナノチューブ合成用触媒を配列させ、該触媒配列箇所からカーボンナノチューブの形成反応を行うことを特徴とする基板上にパターン化されたカーボンナノチューブを形成する方法。

【請求項 2】 触媒含有液をインクジェット法で基板上に配列させることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 に記載の方法でパターン化された基板上にカーボンナノチューブを形成する方法。

【請求項 4】 請求項 1 又は 2 に記載の方法でパターン化された基板上に走査型プローブ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、パターン化されたカーボンナノチューブの形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、導電性の金属パターンを形成する方法として、金属箔のエッチング法、フォトリソエッチング法、金属ペーストの印刷法、などが知られている。しかし、金属箔のエッチング法では微細な線幅が作りにくく、せいぜい 50 μm 程度のものしか得られず、また、フォトリソエッチング法ではサブミクロンオーダーの線幅は作成できるものの金属膜形成に蒸着、スパッタなどの真空プロセスを必要とし、またこれらの方法ではエッチング処理が不可欠であるという問題がある。また金属ペーストによる印刷法では使用できる基板がアルミナやセラミックスなどに限定されてしまい、その自由度が制約されるという難点があった。

【0003】一方、カーボンナノチューブなどの導電性物質を樹脂などのバインダーと混合し印刷によってパターンニングする方法も知られているが、この方法では超微細化に際して原板の作成精度に一定の限界があり、また接触型の製法であるため耐摩耗性に問題がある。また、カーボンナノチューブをエレクトロニクス用の材料として取り扱う場合、基板上にカーボンナノチューブを含んだ希薄溶液を滴下し基板上にランダムに配列させたナノチューブに対して都合よく部分に電極を設ける方法や、走査型顕微鏡などを用いて一本一本のナノチューブをハンドリングして任意の場所や移動させたり、配列させる方法などが知られているが、これらの方法は、実験室レベルでは有効であるにしても大量生産を前提にした工業化に適する方法とは言えなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような従来技術の実情に鑑み込まれたものであって、大面積や曲面などに対してもサブミクロから数ミミまでの任意の大きさのパターンニングが可能であり、しかも面倒なエッチング処理や原板を必要とせず、非接触方式で耐摩耗

性に優れ、大量生産に適した工業的に有利なカーボンナノチューブのパターンニング方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、基板上に予め触媒を配列させておき、ついで該触媒上でカーボンナノチューブの形成反応（触媒反応）を行う方法が有効であることを知見し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明によれば、以下の発明が提供される。

(1) 基板上にパターン化されたカーボンナノチューブを形成する方法において、予め基板上にカーボンナノチューブ合成用触媒を配列させ、該触媒配列箇所からカーボンナノチューブの形成反応を行うことを特徴とする基板上にパターン化されたカーボンナノチューブを形成する方法。

(2) 触媒含有液をインクジェット法で基板上に配列させることを特徴とする上記 (1) に記載の方法。

(3) 上記 (1) 又は (2) に記載の方法でパターン化された基板上にカーボンナノチューブを形成する方法。

(4) 上記 (1) 又は (2) に記載の方法でパターン化された基板上に走査型プローブ。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の主たる特徴は、基板上にパターン化されたカーボンナノチューブを形成するに当たり、基板上に予め触媒を配列させ、該触媒配列箇所からカーボンナノチューブの形成反応・合成反応を行う点にある。

【0007】本発明において、パターン化されたカーボンナノチューブを基板上に設けるには、予め基板上に配列させたカーボンナノチューブ合成触媒上にカーボンナノチューブの原料を導入し、該触媒上でカーボンナノチューブの合成反応を行えばよい。カーボンナノチューブの原料としては、基板上に配列させた触媒の存在下でカーボンナノチューブを生成するものであれば、従来公開のものが何れも使用できる。このような原料としては、アセチレン、エチレン、エタン、プロピレン、プロパン、ベンゼンなどの炭化水素ガスを挙げることができる。

【0008】触媒としては、従来公知のカーボンナノチューブ合成用触媒が全て使用できる。このような触媒としては、例えば、周期律表第Ⅴ族～Ⅷ族の金属、具体的にニッケル、コバルト、モリブデン、鉄、銅、パラジウム、パラジウムなどの遷移金属触媒が挙げられる。

【0009】本発明においては、かかる触媒を、適宜な方法でその触媒液に調製する。触媒液の調製方法としては、例えば界面活性剤を含む有機溶媒に加えた後還元し超微粒子状の触媒金属微粒子を含むマイクロエマルジョンとする方法などが例示される。

【0010】この場合、有機溶媒としては、アルコー

ル、ケトン、エステル、炭化水素などが、界面活性剤としてはジデシルジメチルアンモニウムブロミドなどのカチオン性界面活性剤等が挙げられる。

【0011】本発明において、これらの触媒液を基板上に配列させるには、前記したように触媒金属を含有する触媒液を調製し、インクジェットなどの方法により該触媒液を基板上に付着させればよい。

【0012】本発明方法において用いる基板としては、従来公知のものが何れも使用できる。このような基板の例としては、たとえば、シリコン、SiC、金属、ガラス、セラミックスなどを挙げることができる。

【0013】以下に、カーボンナノチューブのパターニング法について詳細に説明する。

【0014】【触媒の調製】トルエンなどの有機溶媒中にたとえばジデシルジメチルアンモニウムブロミドなどの界面活性剤を溶解した液にたとえば塩化コバルト溶液を導入する。攪拌後水素化ホウ素ナトリウムなどの還元剤を添加しコバルトを還元しコバルトナノ粒子を調製する。ついでこの溶液にトリメチルホスフィンを加え攪拌した後、トルエンを除去する。つぎに、エタノールなどのアルコールを加え沈殿物を生成させ、この沈殿物を洗浄し、適宜溶媒に溶解させて触媒液を調製する。

【0015】【触媒液の基板への配列】つぎに前記で調製した触媒液をたとえばキャピラリー内に導入し、基板とキャピラリー間距離をたとえば5 cm以下に保つ。ついで、基板とキャピラリー内に導入した電極間に電圧パルスを印加し触媒の液滴を基板上に配列させる。このインクジェット法でパターンニングされた触媒はたとえば400℃で数時間たとえば希釈水素流中で還元される。

【0016】【カーボンナノチューブのパターニング】基板上に配列された触媒上に、カーボンナノチューブの原料たとえばセチレンなどの炭素源を高圧下で導入しその配列された触媒上で合成反応を行えばパターン化されたカーボンナノチューブを得る。

【0017】本発明方法により得られるカーボンナノチューブがパターン化された基板は種々の分野例えば電子デバイスやマイクロデバイスなどの機能材料・構造材料に応用することができる。具体的には、大画面平面ディスプレイに用いられるフィールドエミッション用電子銃、走査型プローブ（STM）などの短針、マイクロ用細線、量子効果素子用細線、バイオデバイス材料、微小構造体としての幅広い用途が期待できる。

【0018】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明する。

実施例1

トルエン9 g中にカチオン性界面活性剤であるジデシルジメチルアンモニウムブロミドを1 g溶かし1時間攪拌した。次に塩化コバルト6水和物を12 mg溶液中に導入し、さらに1時間攪拌した。得られる溶液は透明な水色

を示した。その後、0.005 Mの水素化ホウ素ナトリウム水溶液を15 μ l滴下するとコバルトが還元されナノ粒子のコバルトが生成した。次にこの溶液にトリオクテリルホスフィンを加え8時間攪拌した後、真空蒸発によりトルエンを除いた。ついでエタノールを30 ml加え放置して黒色の沈殿物を得た。上澄みを除いた沈殿物に、エタノールを加え真空蒸発させ、再沈殿を3回行う。上記の操作により余分な界面活性剤が除去した。つぎに、ガラス管を直径1マイクロメートル程度に延伸切断したノズル（キャピラリー）内に上記触媒溶液を導入し、シリコン基板とキャピラリー間距離を0.1 mmに保つた。

ついで、キャピラリーに50 PSI以下の圧力を印可するとともに、基板とキャピラリー内に挿入した電極間に、5 msec～20 msecの短時間の電圧パルスを印可し、触媒の液滴を基板へ配列させた。このパターンニングされた触媒の電子顕微鏡写真を図1に示す。ついで、このパターンニングされた触媒を、400℃で2時間希釈水素流中（ $\text{H}_2/\text{N}_2=10\text{vol}\%$ ）、200cc/minで還元した後、この触媒上で700℃で1時間希釈アセチレン流中（ $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2=1\text{vol}\%$ ）、200cc/minでの反応を行った。このようにして得られた基板上にパターンニングにされたパターンニング材料の100倍の走査型電子顕微鏡写真（SEM）を図2に示す。図2からドット状にパターンニングされたカーボンナノチューブを得られていることが判る。図3は3000倍に拡大したもので、さらに図4は5万倍の拡大図で、これらの図から、本方法においては、触媒をパターンニングした領域にのみマルチウォールカーボンナノチューブが生成していることが判る。本例は、マルチウォールカーボンナノチューブ用の触媒について例示したが、同様にシングルウォールカーボンナノチューブの生成も、それに適した触媒および合成条件を吟味することで、生成可能である。

【0019】

【発明の効果】本発明方法は、大面積や曲面などに対してもサブミクロから数ミリの任意の大きさのパターニングが可能であり、しかも面倒なエッチング処理や原版を必要とせず、非接触方式で耐摩耗性に優れたものである。従って、本発明方法は大量生産に適した工業的に有利なパターンニング方法といえることができる。また、本発明方法により得られるカーボンナノチューブがパターン化された基板は種々の分野に応用することができる。具体的には、電子デバイスやマイクロデバイスなどの機能材料・構造材料たとえば、大画面平面ディスプレイに用いられるフィールドエミッション用電子銃、STMなどの短針、マイクロ用細線、量子効果素子用細線、バイオデバイス材料、微小構造体としての幅広い用途が期待できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1に係る基板上にパターンニングされた触媒の光学顕微鏡写真である。

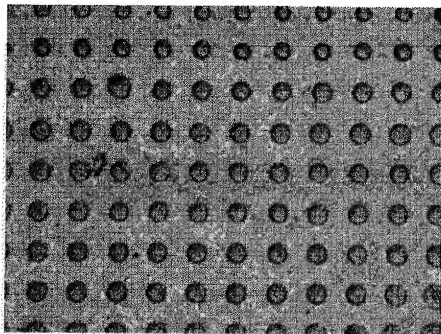
【図2】 実施例1に係る基板上にパターニングにされたカーボンナノチューブの走査型電子顕微鏡写真（100倍）である。

【図3】 実施例1にかかわる基板上にパターニングされた触媒に対し、選択的に成長したカーボンナチュー*

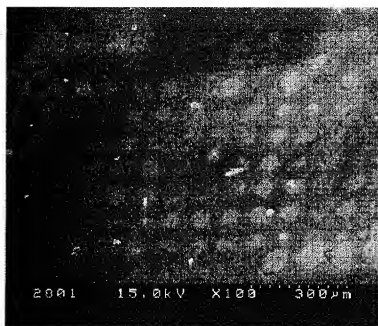
*ブの走査型顕微鏡写真（3000倍）である。

【図4】 実施例1にかかわる基板上にパターニングされた触媒に対し、選択的に成長したカーボンナチューブの走査型顕微鏡写真（50000倍）である。

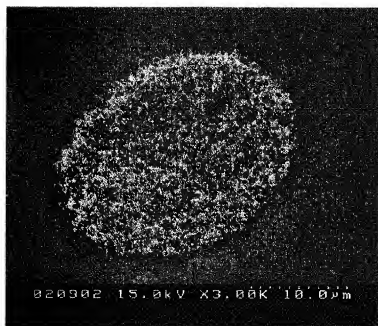
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

